## AP20 Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2006

# Charbon actif à résistance mécanique améliorée, ses utilisations, notamment comme support de catalyseur

#### DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un charbon actif utilisable notamment comme support de catalyseur pour des réactions effectuées en phase liquide, en particulier pour les réactions d'oxydation de mercaptans contenus dans des hydrocarbures liquides.

#### **TECHNIQUE ANTERIEURE**

La réaction d'oxydation de mercaptans contenus dans des hydrocarbures liquides consiste à oxyder les mercaptans contenus dans les hydrocarbures en disulfures par l'action d'un catalyseur, généralement la phtalocyanine de cobalt sulfonée, déposée sur un support solide poreux :

Cette réaction est catalysée en milieu basique (soude) à l'aide d'un catalyseur à base de phtalocyanine de cobalt.

Pour les charges pétrolières lourdes (essence de FCC, kérosène, gasoil), on utilise un support solide du catalyseur afin d'accélérer la réaction des RSH, plus lourds et donc moins réactifs que les RSH légers.

D'ailleurs, ces mercaptans étant plus lourds, ils ne sont pas extraits de la phase organique. Dans ce cas le taux de soufre ne change pas, on parle alors d'adoucissement de la charge : transformation en disulfures moins corrosifs que les mercaptans. La principale application est la production de "jet fuel" (kérosène pour avions)

L'article intitulé "Merox and Related Metal Phtalocyanine Catalyzed Oxidation Processes", Basu et al., Catal. Rev. Sci. Eng., 35 (4), 571-609 (1993) est une compilation très exhaustive des publications sur ce sujet, tant du point de vue du support, du catalyseur, des additifs dopants, du mécanisme réactionnel, etc. On y trouve décrits de nombreux types de support : charbons actifs, argiles, alumines, ou tout autre support solide mais on constate que les supports en matériau carboné sont souvent préférés ; des publications enseignent que le charbon actif est en général plus performant que les autres supports du point de vue cinétique catalytique de la

réaction : cf. Oxidation of ethylmercaptane over cobalt phtalocyanines, Huendorf U. et al., Heterog. Catal.,6(2),73 (1987) ; Phtalocyanines on mineral carriers, 4a), Low-molecular-weight and polymeric phtalocyanines on SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and active charcoal as catalysts for the oxidation of 2 mercaptoethanol, Wöhrle D. et al., Makromol. Chem., 190, 961-974 (1989)

Dans US 4.248.694, UOP enseigne que l'utilisation d'un charbon dense, de densité apparente comprise entre 0,25 et 0,5 g/cm³ permet d'atteindre une meilleure cinétique catalytique que des charbons actifs moins denses. Dans les exemples, UOP montre que le charbon Darco MRX de densité 0,44 g/cm³ est un meilleur candidat que le charbon Nuchar WA de densité apparente 0,15 g/cm³

Dans la pratique industrielle actuelle de l'adoucissement des hydrocarbures, ce sont des charbons actifs qui sont exclusivement mis en œuvre comme supports de catalyseur.

Les principaux procédés d'adoucissement de charges pétrolières ou d'hydrocarbures industriels sont connus sous les noms de MEROX (technologie UOP), MERICAT (technologie Merichem) et SULFREX (technologie IFP) :

- la technologie MEROX développée par UOP et dont le principe est détaillé dans US 3.371.031 concerne le procédé le plus ancien et le plus courant : il s'agit d'un lit fixe simple opéré par percolation de haut en bas, suivi d'un ballon séparateur hydrocarbure-soude,
- la technologie MERICAT développée plus récemment par de MERICHEM. Le système dont le principe est exposé dans EP 203.574 possède un pré-contacteur à fibre, puis un lit de charbon actif opéré en mode bas vers haut, le séparateur est intégré au bidon (ce qui rend cette unité plus compacte),
- la technologie SULFREX développée par l'IFP, dont le principe est exposé dans le brevet FR 2.560.889.

Dans ces différents procédés d'adoucissement, le charbon actif est installé dans une colonne puis mouillé sous eau. Puis, il est imprégné avec une solution diluée de catalyseur, essentiellement à base de phtalocyanine de cobalt sulfonée, par percolation en tourne-en rond au travers de la colonne

(jusqu'au taux d'imprégnation désiré) Cette opération est en général effectuée in-situ dans la colonne de la raffinerie. Mais elle peut également être réalisée ex-situ comme indiquée par exemple dans : *Merox Processes for caustic minimization and management, Holbrook et al. (UOP), NPRA 1993 Annual meeting 1993.* 

Ensuite, on imprègne complètement le lit de charbon actif avec une solution de soude (concentration en soude : 5 à 20 % poids) Enfin, la réaction peut véritablement commencer par percolation simultanée de la charge hydrocarbonée à traiter, et de soude recyclée, auxquelles on ajoute une quantité minimum d'air pour effectuer la réaction. Celle-ci est opérée à température et pression modérées, à savoir vers 20-80 °C, 0,1-1 MPa (1-10 bars), et préférentiellement vers 35-50 °C et 0,4-0,6 MPa (4-6 bars) Les temps de contact varient de quelques minutes à quelques heures, préférentiellement 30 à 60 min. La concentration en mercaptans de quelques centaines de ppm à l'entrée passe à moins de 30 ppm en sortie d'une telle unité.

Les problèmes industriels que l'on peut rencontrer sont rarement du fait d'une mauvaise catalyse (i-e taux de conversion des RSH en disulfures insuffisant) - d'ailleurs dans un tel cas, il suffit souvent de procéder à une réimprégnation du support par le catalyseur, pour retrouver une bonne efficacité. - mais plutôt de résistance mécanique du charbon actif. En effet, ce dernier est sollicité mécaniquement notamment lorsque conditions hydrodynamiques sont extrêmes (vitesses de passage élevées, à-coups de débit...), lorsque la mise en œuvre nécessite une couche de billes de céramiques au dessous du lit de charbon actif (procédé Mericat) provoquant une contrainte mécanique supplémentaire que doit subir ce dernier....Ces conditions peuvent détériorer les granules de charbon actif et former des fines, qui, si elles s'accumulent, engendrent une augmentation importante de la perte de charge de l'installation industrielle, pouvant aller jusqu'à l'obligation d'arrêter celle-ci afin d'enlever ces fines - voire de changer complètement la charge de charbon actif - même si le catalyseur était encore performant.

Comme les arrêts prolongés en raffinerie coûtent chers, il est évident qu'il faut limiter ceux-ci au maximum. Le définage ou le changement d'une charge de charbon sont des opérations improductives qu'il vaut mieux éviter. Les opérations de mouillage mais aussi d'imprégnation du charbon par le catalyseur sont également des opérations improductives qu'il faut effectuer le plus rapidement possible. Un charbon d'autant plus rapide à mouiller et à imprégner sera plus intéressant de ce point de vue.

Enfin, on assiste dans certains cas à une coloration de la charge hydrocarbonée traitée, coloration probablement due à des réactions secondaires, qui peuvent être catalysées par la présence d'impuretés telles que les oxydes de fer. Il est donc souhaitable que le support contienne le moins possible d'impuretés, notamment métalliques.

## EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention concerne des charbons actifs qui ne présentent pas les inconvénients ci-dessus lorsqu'ils sont utilisés comme supports de catalyseur pour des réactions effectuées en phase liquide, en particulier pour les réactions d'oxydation de mercaptans contenus dans des hydrocarbures liquides.

Les charbons actifs selon l'invention sont caractérisés par :

- o un volume poreux total supérieur ou égal à 1,00 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 1,20 ml/g,
- o une résistance en lit (REL) mesurée selon un test SHELL dit « bulk crushing test », en français test d'écrasement en lit, supérieure ou égale à 1 MPa (10 bars), et de préférence supérieure ou égale à 1,5 MPa (15 bars), et avantageusement supérieure ou égale à 1,7 MPa (17 bars), et
- o une surface BET supérieure ou égale à 500 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 700 m²/g,

## et de préférence

o dont le volume microporeux mesuré par adsorption d'azote est supérieur ou égal à 0,20 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 0,30 ml/g,

- o dont le volume mésoporeux mesuré par adsorption d'azote et intrusion au mercure est supérieur ou égal à 0,15 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 0,20 ml/g,
- o dont le volume macroporeux mesuré par intrusion au mercure est supérieur ou égal à 0,40 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 0,50 ml/g,

Dans le présent texte, la définition des volumes microporeux, mésoporeux et macroporeux est conforme à la norme IUPAC.

De manière avantageuse, les charbons actifs selon l'invention ont une teneur pondérale en fer inférieure ou égale à 2.000 ppm (poids), de préférence inférieure ou égale à 1.000 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 500 ppm et encore plus avantageusement inférieure ou égale 300 ppm.

Parmi les charbons actifs selon l'invention, ceux qui ont une densité apparente comprise entre 0,20 et 0,50, de préférence comprise entre 0,3 et 0,4 sont également préférés.

Parmi les charbons actifs selon l'invention, ceux qui ont une teneur en cendres (mesurée selon la méthode CEFIC) inférieure ou égale à 10 %, de préférence inférieure ou égale à 7 % du poids total du charbon actif avant combustion à 650°C.

La granulométrie des charbons actifs selon l'invention est en général telle que les particules de charbon sont retenues par un tamis de largeur de maille de 0,2 mm, de préférence 0,4 mm, et avantageusement 0,6 mm, et passent au travers un tamis de largeur de maille de 5 mm, de préférence 2 mm.

Les charbons actifs selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes telles que :

- filés obtenus par exemple par agglomération de poudre de la matière première carbonée de départ, avec un liant de type goudron, brai, etc., puis activation,
- granulés, obtenus par exemple par concassage et tamisage dans la granulométrie désirée des morceaux de charbons actifs activés,

billes ou toute autre mise en forme de particules dont la granulométrie est préférentiellement celle décrite précédemment.

On utilise de préférence les charbons actifs sous forme de granulés ou de billes.

Les charbons actifs fabriqués à partir de noyaux de fruits, notamment ceux à base de grignons d'olives, suffisamment activés, présentent les caractéristiques préférentielles de l'invention: ils sont particulièrement résistants mécaniquement, rapides d'imprégnation en catalyseur d'oxydation et présentant des teneurs en impuretés minérales faibles et ils sont donc particulièrement adaptés comme supports de catalyseurs d'oxydation pour des durées particulièrement longues.

Les charbons actifs à base de noyaux de fruits et avantageusement à base de grignons d'olive peuvent être fabriqués selon les procédés conventionnels, c'est-à-dire soit par activation physique, soit par activation chimique. Par activation physique, on entend une première étape de carbonisation en général vers 500 °C, suivie d'une étape d'activation à la vapeur d'eau en général vers 900°C; par activation chimique, on entend une imprégnation de la matière première carbonée par un agent chimique tel que l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc, suivie d'une activation en général vers 500 °C, suivie de lavages afin de récupérer l'agent chimique utilisé.

La présente invention concerne également un procédé d'imprégnation de ces charbons actifs avec un catalyseur d'oxydation et l'utilisation de ces catalyseurs supportés pour l'oxydation de mercaptans en phase liquide.

Les charbons actifs sont imprégnés d'un complexe métallique qui sert de catalyseur d'oxydation ; parmi les complexes métalliques, on peut citer les phtalocyanines de cobalt, nickel, cuivre, zinc, vanadium, les complexes métalliques d'acide polyaminoalkylpolycarboxylique, tel que les complexes d'EDTA ou de l'un de ses sels, comme décrit par exemple dans FR 2.560.889, ou tout autre complexe métallique, la phtalocyanine de cobalt étant particulièrement préférée.

En général, les phtalocyanines ne sont pas directement solubles dans les solutions aqueuses et c'est pourquoi on préfère utiliser un de leurs dérivés

hydrosolubles, tels que les dérivés sulfonés et carboxylés, les dérivés sulfonés étant préférés, et parmi eux, les dérivés disulfonés étant particulièrement avantageux.

On peut également ajouter un ou plusieurs additifs promoteurs ou dopants décrits dans la littérature, comme par exemple de l'acide acétique ou du méthanol (US 4.087.378), de l'urée (US 4.098.681), un acide carboxylique (US 4.107.078), du chlorure ou de l'hydroxyde d'éthanol triméthyl ammonium (US 4.121.997 & US 4.124.494), de l'acide sulfonique polynucléaire aromatique (US 4.121.998), un ammonium quaternaire (US 4.157.312), de l'hydroxyde d'alkanolamine (US 4.159.964), de la morpholine (US 4.168.245), de la monoéthanol amine (US 4.956.325)

Cette imprégnation peut être réalisée soit avant, soit après la mise en place du charbon dans l'unité industrielle dans laquelle se fait la réaction d'oxydation des mercaptans en disulfures.

Ensuite, on imprègne complètement le lit de charbon actif d'une solution basique, en général une solution de soude (soude à 5 à 20% poids), de potasse ou encore une solution ammoniacale comme décrit dans US 4.502.949 ou US 4.913.802.

Enfin, la réaction d'oxydation des mercaptans peut véritablement commencer par exemple par percolation simultanée de la charge hydrocarbonée à traiter et de la solution basique recyclée (soude, potasse, solution ammoniacale, etc.), auxquelles on a ajouté une quantité minimum d'air pour effectuer la réaction. Celle-ci est en général opérée à température et pression modérée, à savoir vers 20-80 °C, 0,1-1 MPa, et préférentiellement vers 35-50 °C et 0,4-0,6 MPa. Les temps de contact varient en général de quelques minutes à quelques heures, préférentiellement 30 à 60 min. La concentration en mercaptans de quelques centaines de ppm à l'entrée passe à moins de 30 ppm en sortie d'une telle unité.

Les charbons actifs à base de noyaux de fruits préférés par la demanderesse ont une cinétique d'imprégnation très bonne et sont donc d'une mise en place rapide; leurs performances catalytiques sont équivalentes à celles de supports connus déjà utilisés industriellement; ayant

une excellente résistance mécanique, la durée de vie du catalyseur supporté est augmentée par rapport à celles des supports déjà utilisés industriellement ; enfin leurs teneurs en fer étant très faibles, les réactions secondaires sont très limitées.

Les charbons actifs selon l'invention peuvent également être utilisés comme supports de catalyseurs dans tout autre type de réactions, comme par exemple pour l'oxydation du cyanure contenu dans l'eau comme décrit dans Chemical oxidation: Technologies for the Nineties, Kurek PR et al. (UOP), Proceedings First International Symposium, Nashville, 1993., pour la synthèse du glyphosate décrite par exemple dans FR 2.269.533, comme catalyseurs et dans des procédés de purification et/ou séparation par adsorption sélective en phase liquide et/ou en phase gazeuse (décoloration de liquides alimentaires, traitement d'eau, traitement d'air, récupération de solvants, ....)

Manières de réaliser l'invention

On compare plusieurs charbons actifs de qualités et d'origines différentes dont les caractéristiques principales sont listées dans le tableau 1.

Les caractéristiques des charbons sont déterminées selon les méthodes standard, notamment les méthodes CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique)

On a choisi d'utiliser en guise de référence 2 charbons commerciaux classiquement utilisés industriellement comme supports de catalyseur métallique d'oxydation pour l'adoucissement des hydrocarbures : le BGP MX commercialisé par la société CECA, et le Darco MRX commercialisé par la société Norit.

Tableau 1

Méthode de mesure	Nom commercial	BGP MX	_	NC 35	GAC 10-30	Darco MRX
inesure	Origine	bois de pin	grignon d'olive	noix de coco	houille	
	Activation	physique	physique	physique	physique -	
	Densité apparente (g/cm³)	0,20	0,39	0,51	0,50	0,40
CEFIC	Indice lode	680	850	1.000	1.000	510
CEFIC	Indice bleu méthylène	4	6	6	8	7
CEFIC	Teneur en cendres (% en poids)	2,5	3,1	4,8	11,3	13,7
-	Teneur en fer (ppmp)	70	200	150	4.000	2.000
Adsorption d'azote	Surface BET m²/g	760	870	1.150	1.050	560
Adsorption d'azote + Intrusion mercure	Volume poreux total (ml/g)	0,835	1,341	0,724	0,916	0,936
Adsorption d'azote	Volume microporeux < 20Å (ml/g)	0,236	0,360	0,430	0,400	0,173
Adsorption d'azote	Volume mésoporeux 20Å- 70Å (ml/g)	0,06	0,05	0,02	0,12	0,11
Intrusion mercure	Volume mésoporeux 70Å-500Å (ml/g)	0,084	0,210	0,100	0,130	0,310
Intrusion mercure	Volume macroporeux 500Å-10µm (ml/g)	0,455	0,721	0,174	0,266	0,343

Des tests spécifiques ont été mis au point pour mettre en évidence les propriétés des charbons actifs testés comme supports de catalyseur d'oxydation.

## Exemple 1 : Test de résistance en lit

Ce test permet de mesurer la résistance mécanique d'un lit de particules solides soumis à une pression également répartie. Il s'inspire d'un test SHELL « Bulk Crushing Strength ». On place 20 cm³ d'adsorbant dans un cylindre métallique de diamètre interne 27,6 mm. Par l'intermédiaire d'un piston, on applique sur le dessus du lit une pression croissante par paliers. Entre chaque palier, on détermine le taux de fines (< 0,2 mm) formées par un tamisage et pesée. On en déduit ensuite par interpolation la pression nécessaire pour obtenir 0,5 % poids de fines.

Les résultats sont donnés dans le tableau 2 suivant :

Nom commercial	BGP MX	-	NC35	GAC 10-30	Darco MRX
Origine	bois de pin	grignon d'olive	noix de coco	houille	
Pression (MPa) telle que 0,5% fines	0,25	2,14	1,56	1,55	1,00

Tableau 2. Résistance en Lit des charbons actifs

Il apparaît clairement que le charbon actif selon l'invention à base de grignons d'olives est le plus résistant mécaniquement et nettement au-dessus des 2 charbons utilisés industriellement dans cette application.

## Exemple 2 : Test de cinétique d'imprégnation du catalyseur

On utilise une solution de catalyseur à 30% de phtalocyanine de cobalt sulfonée commercialisée par la société EUROPHTAL sous la dénomination 802.

On introduit 320 ml de charbon actif dans 1 litre d'eau dans un becher. On ajoute une faible quantité de solution ammoniacale telle que le pH de la solution finale après addition de la solution ammoniacale soit supérieur ou égal à 9. On introduit ensuite une dose de catalyseur Europhtal 802 telle que le produit final ait exactement une dose de 2 g de catalyseur par litre de charbon actif. On effectue une agitation douce sur le mélange et procède à des prises d'échantillons espacées dans le temps. On dose la quantité de

catalyseur encore présent dans la solution. Ce dosage peut être effectué par une mesure de densité optique à la longueur d'onde de 660 nm, après un étalonnage préalable de l'appareil.

Les résultats sont donnés sur la figure 1 suivante.

On voit que le charbon actif selon l'invention à base de grignons d'olive et le Darco MRX sont plus rapidement imprégnés que les autres. Ceux à base de bois et de noix de coco sont les plus lents, leur imprégnation n'étant pas encore achevée au bout de 500 min.

### Exemple 3 : Test catalytique d'oxydation de mercaptan

Ce test s'inspire de travaux tels que : Oxidation of ethylmercaptane over cobalt phtalocyanines, Huendorf U. et al., Heterog. Catal., 6(2), 73 (1987).

Dans un réacteur en verre de 0,5 litre maintenu à température ambiante par une double enveloppe, on introduit successivement 0,5 ml de charbon actif pré-imprégné de catalyseur selon le test de l'exemple 2 (soit 2 g de catalyseur /litre de charbon), 50 ml de soude (concentration : 7% en poids), 140 g de n-heptane contenant 2,81 g de t-butyl mercaptan. On met sous agitation régulée à 500 tours/min et on introduit un débit d'air contrôlé à 1 litre/h, par barbotage dans la solution.

On effectue des prises d'échantillons espacées dans le temps dans la phase organique afin de suivre la concentration résiduelle en mercaptan. Celui-ci est dosé par chromatographie.

La teneur initiale en RSH est de 20.000 ppm poids.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 3 suivant :

Tableau.3 : Cinétique d'oxydation des mercaptans

Nom commercial	BGP MX		NC35	GAC 10- 30	Darco MRX
Origine	bois de pin	grignon d'olive	noix de coco	houille	
Teneur en RSH après 60 min (ppm poids)	4.420	4.950	8.460	5.010	4.660
Teneur en RSH après 120 min (ppm poids)	1.500	1.700	7.070	3.200	1.300
Teneur en RSH après 180 min (ppm poids)	140	76	6.130	1.220	120
Teneur en RSH après 360 min (ppm poids)	32	33	4.330	140	34

On note que 3 charbons (BGP MX, Darco MRX et le charbon actif selon l'invention à base de grignons d'olive) présentent des performances catalytiques à peu près équivalentes. Par ailleurs, les 2 autres charbons, qui présentaient des résistances mécaniques appréciables (GAC 10-30 et NC 35), ont une cinétique catalytique nettement en retrait par rapport à ceux-ci.

Il apparaît que seul le charbon actif fabriqué à partir de grignons d'olives, présente les caractéristiques optimales, à savoir : particulièrement résistants mécaniquement, rapide d'imprégnation, de performance catalytique excellente, et présentant des teneurs en impuretés minérales, notamment le fer, faibles.

#### Revendications

- 1. Charbon actif caractérisé par
- o un volume poreux total supérieur ou égal à 1,00 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 1,20 ml/g,
- o une résistance en lit (REL) mesurée selon un test SHELL dit « bulk crushing test », en français test d'écrasement en lit est supérieure ou égale à 1 MPa (10 bars), et de préférence supérieure ou égale à 1,5 MPa (15 bars), et avantageusement supérieure ou égale à 1,7 MPa (17 bars), et
- o une surface BET supérieure ou égale à 500 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 700 m²/g.
  - 2. Charbon actif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente
- o un volume microporeux mesuré par adsorption d'azote est supérieur ou égal à 0,20 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 0,30 ml/g ,
- o un volume mésoporeux mesuré par adsorption d'azote et intrusion au mercure est supérieur ou égal à 0,15 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 0,20 ml/g, et
- o un volume macroporeux mesuré par intrusion au mercure est supérieur ou égal à 0,40 ml/g, de préférence supérieur ou égal à 0,50 ml/g.
- 3. Charbon actif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que sa teneur pondérale en fer est inférieure ou égale à 2.000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1.000 ppm, avantageusement inférieure ou égale à 500 ppm et encore plus avantageusement inférieure ou égale 300 ppm.
- 4. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa densité apparente est comprise entre 0,20 et 0,50, de préférence comprise entre 0,3 et 0,4.
- 5. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que sa teneur en cendres est inférieure ou égale à 10 %, de préférence inférieure ou égale à 7 % du poids total du charbon actif.
- 6. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que sa granulométrie est telle que les particules de charbon sont retenues par un tamis de largeur de maille de 0,2 mm, de préférence 0,4 mm, et avantageusement 0,6 mm, et passent au travers un tamis de largeur de

maille de 5 mm, de préférence 2 mm., et se présentent sous forme de filés, de préférence sous forme de granulés ou de billes.

- 7. Charbon actif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est à base de noyaux de fruits, de préférence à base de grignons d'olive.
- 8. Procédé d'imprégnation de charbon actif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7

a/ avec une solution aqueuse d'un complexe métallique choisi parmi les phtalocyanines de cobalt, nickel, cuivre, zinc, vanadium, les complexes métalliques d'acide polyaminoalkylpolycarboxylique, tel que les complexes d'EDTA ou de l'un de ses sels, de préférence la phtalocyanine de cobalt, et éventuellement un ou plusieurs additifs promoteurs ou dopants, et

b/ par imprégnation avec une solution basique, par exemple à base de soude, de potasse ou d'ammoniaque.

- 9. Catalyseur d'oxydation de mercaptans en disulfures, caractérisé en ce qu'il est constitué par au moins un complexe métallique tel qu'une phtalocyanine de cobalt, nickel, cuivre, zinc ou vanadium, de préférence de cobalt, ou un complexe métalliques d'acide polyaminoalkylpolycarboxylique, fixée sur un charbon actif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 10. Catalyseur d'oxydation de mercaptans selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu selon le procédé d'imprégnation de la revendication 8, étant entendu que l'étape d'imprégnation b/ peut se dérouler lors de la réaction d'oxydation des mercaptans.
- 11. Utilisation d'un charbon actif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme support de catalyseur, notamment pour l'oxydation du cyanure contenu dans l'eau ou la synthèse du glyphosate.
- 12. Utilisation d'un charbon actif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme catalyseur.
- 13. Utilisation d'un charbon actif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans des procédés de purification et/ou séparation par adsorption sélective en phase liquide et/ou en phase gazeuse (décoloration de

liquides alimentaires, traitement d'eau, traitement d'air, récupération de solvants, etc.)

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

1/1

## FIGURE 1

